

# 籼米淀粉与芳樟醇、庚内酯包合物的制备及其贮藏稳定性比较

金姗姗, 周裔彬\*, 张舒

(安徽农业大学茶与食品科技学院, 合肥 230036)

**摘要:** 为研究籼米淀粉包合芳樟醇、庚内酯的制备及两种风味物质对贮藏稳定性的影响, 采用热熔法分别制备籼米淀粉-芳樟醇与籼米淀粉-庚内酯包合物。参数优化实验表明, 制备籼米淀粉-芳樟醇包合物的最佳条件为主客比为 10:0.2g/μL, 包合温度为 40℃, 包合时间为 50min, 最大包合率为 59.91%; 籼米淀粉-庚内酯的最佳条件为主客比为 10:0.5g/μL, 包合温度为 50℃, 包合时间为 70min, 最大包合率为 50.15%。通过 FT-IR、<sup>13</sup>C-NMR 及 SEM 证明了包合物的形成, 利用 Avrami 方程对两种包合物在不同条件下的释放进行比较, 籼米淀粉-庚内酯包合物比籼米淀粉-芳樟醇包合物稳定。综合结果显示, 庚内酯更适合籼米淀粉包合。

**关键词:** 籼米淀粉; 芳樟醇; 庚内酯; 包合; 贮藏稳定性

中图分类号: TS210.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2016)04-0508-08

## Preparation of indica rice starch encapsulated-linalool and 4-heptanolide and their storage stability

JIN Shanshan, ZHOU Yibin, ZHANG Shu

(School of Tea and Food Technology, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

**Abstract:** To study effects affecting the preparation of linalool and 4-heptanolide encapsulated by indica rice starch and their storage stability, indica rice starch- linalool and 4-heptanolide inclusion complexes were prepared using a melt method. The results showed that the highest inclusion efficiency of indica rice starch-linalool was 59.91% when the ratio of the starch to linalool was 10:0.2 g/μL, the inclusion temperature was 40°C and the inclusion time was 50 min. The highest inclusion efficiency of indica rice starch-4-heptanolide was 50.15% when the ratio of the starch and 4-heptanolide was 10:0.5 g/μL, the inclusion temperature was 50°C and the inclusion time was 70 min. The formation of inclusion complexes was verified using FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR and SEM. The release of the two inclusion complexes under different conditions indicated that indica rice starch-4-heptanolide is more stable than indica rice starch-linalool. Comprehensive results showed that 4-heptanolide is more suitable for encapsulation by indica rice starch.

**Key words:** indica rice starch; linalool; 4-heptanolide; inclusion; storage stability

籼米在我国东南部地区广泛种植, 但其较差的蒸煮食用性, 导致价格低廉<sup>[1]</sup>, 利用率低。淀粉占籼米成分的 75%~85%左右, 其中直链淀粉含量较高。研究表明, 直链淀粉在一定条件下形成螺旋结构, 使得淀粉具有与环糊精相似的外亲水、内疏水的结构, 配体分子能够被包合在直链淀粉的螺旋结构中<sup>[2]</sup>。目前风味物质的包合主要采用环糊精、胶体及蛋白质等作为壁材, 其中环糊精应用最为广泛。

籼米淀粉较以上几类壁材而言, 取材方便广泛, 价格低廉, 具有一定的实用性。

芳樟醇是一种极性小分子风味物质, 有着似百合花或铃兰等令人愉悦的香气, 在各种香精配方中占有重要的地位, 因此对芳樟醇的需求日益增长<sup>[3]</sup>。庚内酯是一种非极性小分子风味物质, 天然存在于各种水果中, 现在已经广泛应用于各种焙烤食品、饮料等食用香料的配方中<sup>[4]</sup>, 但低沸点、易挥发及

收稿日期: 2016-03-04

基金项目: 国家自然科学基金 (31271960) 资助。

作者简介: 金姗姗, 硕士研究生。E-mail: 15155515425@163.com

\* 通信作者: 周裔彬, 教授。E-mail: zhouyibin@ahau.edu.cn

水溶性较差限制了这两种风味物质在食品工业中的应用。

本研究通过选择来源丰富、价格低廉的籼米淀粉作为壁材, 比较芳樟醇、庚内酯两种不同性质小分子风味成分的包合率, 在不同温度和湿度条件下的释放性能, 并利用了 FI-IR、X 衍射、 $^{13}\text{C}$ -NMR 及 SEM 证明了包合物的形成, 为籼米淀粉开发作为包合壁材提供了依据和参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料

籼米, 合肥市金玉超股份有限公司; 籼米淀粉, 实验室自制, 通过国标测定其基本成分为: 91.82% 淀粉, 其中 17.10% 直链淀粉, 75.32% 支链淀粉、7.32% 水分、0.11% 灰分、0.21% 蛋白质及 0.54% 脂肪。芳樟醇 (纯度 97%), 西格玛奥德里奇公司; 庚内酯 (纯度 98%), 西格玛奥德里奇公司; 无水乙醇 (AR), 国药集团化学试剂有限公司。

BSA224S 型电子天平, 北京赛多利斯科学仪器有限公司; QL-901 Vortex 漩涡混合器, 海门市其林贝尔仪器制造有限公司; DK-S26 型电热恒温水浴锅, 上海精宏实验设备有限公司; KQ-250DE 型数控超声波清洗机, 昆山市超声仪器有限公司; JW-3021HR 高速冷冻离心机, 安徽嘉文仪器装备有限公司; FD-1A-50 型冷冻干燥机, 北京博医康实验仪器有限公司; 7890B 气相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; iS50 傅立叶变换红外光谱仪, 美国尼高力仪器公司; D8ADVANCE 多晶 X 射线粉末衍射仪, 德国布鲁克仪器有限公司; 400MHz 布鲁赫核磁共振波谱仪, 德国布鲁克仪器有限公司; S-4800 扫描电镜, 日本日立公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 籼米淀粉包合物的制备 包合物的制备采用

热熔法<sup>[5-6]</sup>。称取 0.15g 籼米淀粉于 50 mL 磨口具塞试管中, 加入 15 mL 蒸馏水, 在 100℃ 中水浴 1 h, 冷却至 40℃ 后, 将芳樟醇纯溶液缓慢逐滴加入到糊化淀粉中, 加塞充分振荡混匀, 30~50℃ 下超声反应 30 min。反应结束后将试管置于 4℃ 环境中放置 12 h, -18℃ 过夜预冻, 冷冻干燥 24 h 后得到白色绒状物质, 于 4℃ 密封保存。

籼米淀粉、芳樟醇物理混合样: 称取 0.15 g 籼米淀粉于 50 mL 磨口具塞试管中, 加入 15 mL 蒸馏水, 在 100℃ 中水浴 1 h, 冷却至 40℃ 后, 将芳樟醇纯溶液加入到糊化淀粉中, -18℃ 过夜预冻, 冷冻干燥 24 h 后得到白色绒状物质, 于 4℃ 密封保存。

籼米淀粉-庚内酯包合物及物理混合样的制备方法同上。

**1.2.2 籼米淀粉包合物的单因素实验** 主客比对包合率的影响。籼米淀粉-芳樟醇以及籼米淀粉-庚内酯包合物都分别按照主客比为 10:0.1、10:0.2、10:0.4、10:0.6、10:0.8、10:1  $\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$  进行包合, 得到包合物后测其包合率, 考察不同的主客比对包合率的影响。

超声温度对包合率的影响。选择确定的最佳主客比, 分别超声 30、40、50、60、70 min, 测所得包合物的包合率, 比较不同超声温度对包合率的影响。

包合时间对包合率的影响。选择确定的两种包合物各自的最佳主客比及超声温度, 所得包合物后, 分别在 30、40、50、60、70 min 下进行超声实验, 考察两种包合物的包合率, 确定包合时间对包合率的影响。

**1.2.3 籼米淀粉包合物制备的条件的优化** 在单因素实验的基础上, 选取包合物主客比、包合温度及包合时间为影响因素, 以所得包合物的包合率为指标, 设计三因素三水平  $L_9(3^4)$  正交实验, 见表 1。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal array design

水平 Level	芳樟醇 Linalool			庚内酯 4-heptanolide		
	A (籼米淀粉 /芳樟醇) / $\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$	B (包合 温度) / $^{\circ}\text{C}$	C (超声 时间) /min	A (籼米淀粉 /庚内酯) / $\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$	B (包合 温度) / $^{\circ}\text{C}$	C (超声 时间) /min
1	10:0.1	30	40	10:0.5	30	50
2	10:0.2	40	50	10:0.6	40	60
3	10:0.3	50	60	10:0.7	50	70

**1.2.4 包合率的测定** (1) 标准曲线的绘制。将芳樟醇分散于乙醇中, 配制成不同体积浓度的芳樟醇-乙醇溶液, 体积浓度比(芳樟醇/乙醇)分别为: 0.08、

0.16、0.24、0.32、0.40  $\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。使用气相色谱得出相应的峰面积, 以体积浓度比为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 得到相应的回归方程  $y=$

1291.1x-0.59524,  $R^2=0.99988$ 。

将庚内酯分散于乙醇中,配制成不同体积浓度的庚内酯-乙醇溶液,体积浓度比(庚内酯/乙醇)分别为:0.20、0.40、0.60、0.80、1.00  $\mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。使用气相色谱得出相应的峰面积,以体积浓度比为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,得到相应的回归方程  $y=1458.8x+0.01429$ ,  $R^2=0.99978$ 。

(2) 气相色谱条件。色谱柱为 DB-WAX 极性毛细管柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ),载气为氮气,流速为 1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ ,分流比为 10:1,检测器为 FID,进样口温度和检测器温度分别为 250 $^{\circ}\text{C}$ 、275 $^{\circ}\text{C}$ ,柱箱温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min 后,以 2.5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 80 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min,以 25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min。

(3) 包合物中风味物质提取。称取包合物 60 mg 分散于 7 mL 乙醇中,密封混匀后在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下超声 30 min,使得风味物质从淀粉中充分分离出来。然后 10000 r $\cdot\text{min}^{-1}$ ,4 $^{\circ}\text{C}$ ,离心 10 min,取上清液,过滤膜后通过气相色谱测得相应的峰面积,根据标准曲线计算得出包合物中风味物质的含量,即包合率。

(4) 包合效率的计算。包合效率 (%) = (提取的风味物质的含量/初始加入的风味物质的含量) $\times$ 100%

**1.2.5 包合物的结构表征** (1) 红外光谱 (FT-IR)。分别对芳樟醇、庚内酯、糊化糯米淀粉及物理混合样、包合物进行红外光谱测定。固体样品采取 KBr 压片法处理,将 100 mg KBr 与 1 mg 样品在干燥的状态下充分研磨、混合均匀,压成约 1 mm 厚的薄片后进行扫描。芳樟醇、庚内酯液体采用 KBr 涂膜法处理,将少量的液体滴加到 2 片 KBr 窗片中,压成薄膜后进行扫描。扫描波数范围为:400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

(2) 固体核磁共振 ( $^{13}\text{C}$ -NMR)。分别对糊化糯米淀粉、包合物及物理混合样进行测试。将样品置于 7 mm 固体核磁管,磁场为 400 Hz,探头温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 扫描电镜 (SEM)。分别对糊化糯米淀粉、包合物及物理混合样进行扫描电镜测试。使用导电双面胶将样品固定在样品台上,镀金后在 3 kV 进行观察,观察倍数为 2000 倍。

**1.2.6 包合物的释放** 为了更好地理解包合物中风味物质的释放,引进 Avrami 方程<sup>[7]</sup>对风味物质释放进行拟合,方程如下:

$$R = \exp[-(kt)^n]$$

其中  $R$  表示风味物质在释放之后的保留值,  $t$  是时间 ( $s$ ),  $n$  代表着释放机理,  $k$  表示释放速率常

数。对公式两边取对数,得到公式:

$$\ln(-\ln R) = n \ln k + n \ln t$$

以  $\ln t$  为横坐标,  $\ln(-\ln R)$  为纵坐标作图,根据所得线性回归方程可以计算出  $n$  和  $k$  的值。

释放实验主要考察包合物在冷藏温度 4 $^{\circ}\text{C}$  和室温 25 $^{\circ}\text{C}$ , 相对湿度为 33% 和 93% 的条件下的情况。准确称取 (0.150 $\pm$ 0.0002) g 糯米淀粉包合物平铺于干燥皿中,放入用  $\text{MgCl}_2$ 、KCl 饱和盐溶液配制好相对湿度 RH 在 33% 和 93% 的干燥器中,分别在释放 1、3、5、7、14、21 d 后取出 1 个干燥皿,测其中风味物质的保留率,代入 Avrami 方程进行拟合分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素实验结果

**2.1.1 糯米淀粉-芳樟醇包合物** 从图 1 可以看出,对于糯米淀粉-芳樟醇包合物来说,制备过程中的主客投料比、包合温度、包合时间对包合效果的影响。从主客投料比来看,当主客比从 10:0.1 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  增加至 10:0.2 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  时,包合率从 28.03% 增加到 42.52%,而继续增加芳樟醇时,包合率开始下降,当主客比为 10:1 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  时,包合率低至 16.34%,这是由于持续加入客体物质时,被包合的物质已经达到了饱和,而投入增加只会造成一定的浪费,因此糯米淀粉/芳樟醇为 10:0.2 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  时,包合率最大,为 42.54%。从包合温度来看,包合率是先增大直至达到最高值即在 40 $^{\circ}\text{C}$ ,包合率为 71.65%,当继续升高包合温度时包合率又下降。当包合温度从 40 $^{\circ}\text{C}$  升高至 50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$  时,包合率从最高值降至 66.21%、43.20%、31.62%,这是因为包合温度从 40 $^{\circ}\text{C}$  升高后,部分被包合的风味物质从淀粉空腔内分离出来,使得最终测得的包合率降低。从包合时间这个因素看来,时间从 30 min 增加到 50 min,在 50 min 时包合率最高,为 79.18%。当包合时间继续延长后,部分已经被包合的风味物质可能脱离主体从而挥发,使得最终所得结果下降。对于糯米淀粉-芳樟醇包合物来说,主客比在 10:0.2 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 、包合温度在 40 $^{\circ}\text{C}$ 、包合时间在 50 min 时,包合率最高。

**2.1.2 糯米淀粉-庚内酯包合物** 从图 2 可以看出,对于糯米淀粉-庚内酯包合物来说,当主客投料比从 10:0.1 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  增加至 10:0.2 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  时,包合率从 35.32% 提高到 48.01%,而当糯米淀粉/庚内酯继续增加至 10:0.4 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  时,包合率又下降到 41.06%。当糯米淀粉/庚内酯为 10:0.6 g $\cdot\mu\text{L}^{-1}$  时,包合率达到最高,为 52.14%,随后继续添加庚内酯,包合率下降。当包合温度为 40 $^{\circ}\text{C}$  时,包合效果最好,为

43.99%, 当继续升温时, 包合率下降, 但下降趋势较小。对于包合时间来说, 从图中可以看出当包合时间为 60 min, 包合效果略高于其他时间, 此时的

包合率为 50.18%。籼米淀粉-庚内酯包合物, 主客比在 10:0.6  $\text{g}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ 、包合温度在 40℃、包合时间在 60 min 时, 包合率最高。

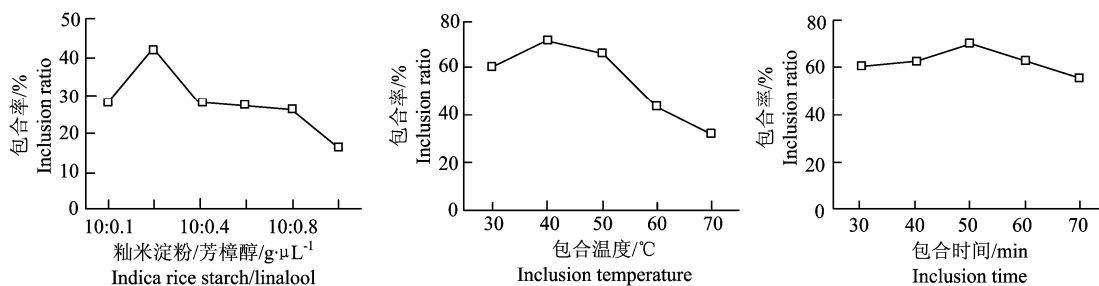


图 1 芳樟醇包合物的单因素实验结果

Figure 1 Single factor experiments results of the linalool-inclusion complexes

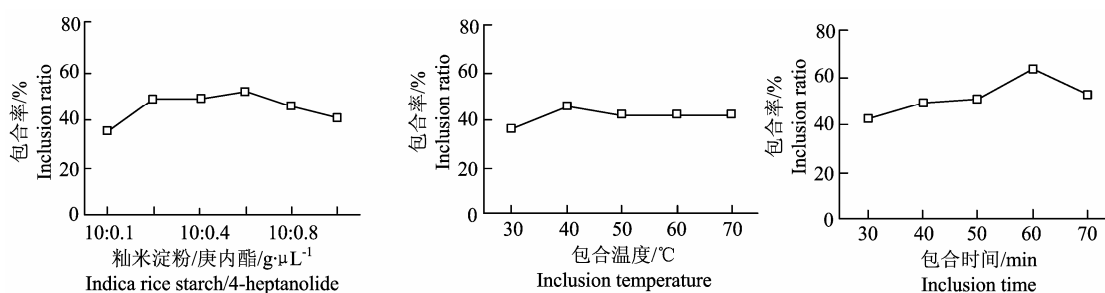


图 2 庚内酯包合物的单因素实验结果

Figure 2 Single factor experiments results of the 4-heptanolide-inclusion complexes

表 2 正交实验结果 (籼米淀粉-芳樟醇)

Table 2 Results of orthogonal array design on inclusion condition of indica rice starch-linalool complexes

序号 Serial number	因素 Factor			包合率/% Inclusion rate
	A	B	C	
1	1 (10:0.1)	1 (30℃)	1 (40 min)	10.91
2	1	2 (40℃)	2 (50 min)	15.46
3	1	3 (50℃)	3 (60 min)	17.75
4	2 (10:0.2)	1	2	48.34
5	2	2	3	59.91
6	2	3	1	48.26
7	3 (10:0.3)	1	3	39.53
8	3	2	1	31.14
9	3	3	2	29.44
k1	14.707	32.927	33.42	33.420
k2	52.170	35.503	34.417	34.417
k3	33.370	31.817	32.41	32.410
R	37.463	3.686	8.960	2.007

表 3 方差分析 (籼米淀粉-芳樟醇)

Table 3 Results of variance analysis of indica rice starch-linalool complexes

因素 Factor	偏差平方和 SS	自由度 DF	F 比 F ratio	F 临界值 F critical value	显著性 Significance
A	2105.261	2	348.533	9.000	*
B	21.463	2	3.553	9.000	
C	144.969	2	24.001	9.000	*
误差 Error	6.04	2			

表4 正交实验结果(籼米淀粉-庚内酯)

Table 4 Results of orthogonal array design on inclusion condition of indica rice starch-4-heptanolide complexes

序列号 Serial number	因素 Factor			包含率/% Inclusion rate	
	A	B	C		
1	1(10:0.5)	1(30℃)	1(50 min)	1	39.36
2	1	2(40℃)	2(60 min)	2	42.59
3	1	3(50℃)	3(70 min)	3	50.15
4	2(10:0.6)	1	2	3	46.45
5	2	2	3	1	47.62
6	2	3	1	2	43.13
7	3(10:0.7)	1	3	2	47.68
8	3	2	1	3	41.73
9	3	3	2	1	36.63
k1	44.033	44.497	41.407	41.203	
k2	45.733	43.980	41.890	44.467	
k3	42.013	43.303	48.483	46.110	
R	3.720	1.194	7.076	4.907	

表5 方差分析(籼米淀粉-庚内酯)

Table 5 Results of variance analysis of indica rice starch-4-heptanolide complexes

因素 Factor	偏差平方和 SS	自由度 DF	F 比 F ratio	F 临界值 F critical value	显著性 Significance
A	20.809	2	9.683	9.000	*
B	2.149	2	4.334	9.000	
C	93.785	2	43.641	9.000	*
误差	2.15	2			

## 2.2 正交实验结果

**2.2.1 籼米淀粉-芳樟醇包合物** 通过极差分析(表2)表明:三个因素对提取效果的影响顺序是:A>C>B,即主客比>包合时间>包合温度,其中主客比对包埋率的影响最为显著。方差结果(表3)表明:主客比及包合时间对包合率的影响显著,而包合温度对籼米淀粉-芳樟醇的包合率影响不显著。最佳组合是A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,即以乙醇为萃取剂、主客比为10:0.2 g·μL<sup>-1</sup>、包合温度40℃、包合时间50 min。

同时进行了最佳组合的包合率测定实验,包合率为59.91%。

**2.2.2 籼米淀粉-庚内酯包合物** 根据极差分析(表4),得出三个因素对提取效果的影响顺序是:C>A>B,即包合时间>主客比>包合温度。根据方差分析(表5),A和C对结果有显著性影响,而B没有,最佳条件选为A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>,即主客比为10:0.5 g·μL<sup>-1</sup>、包合温度为50℃、包合时间为70 min,包合率为50.15%。

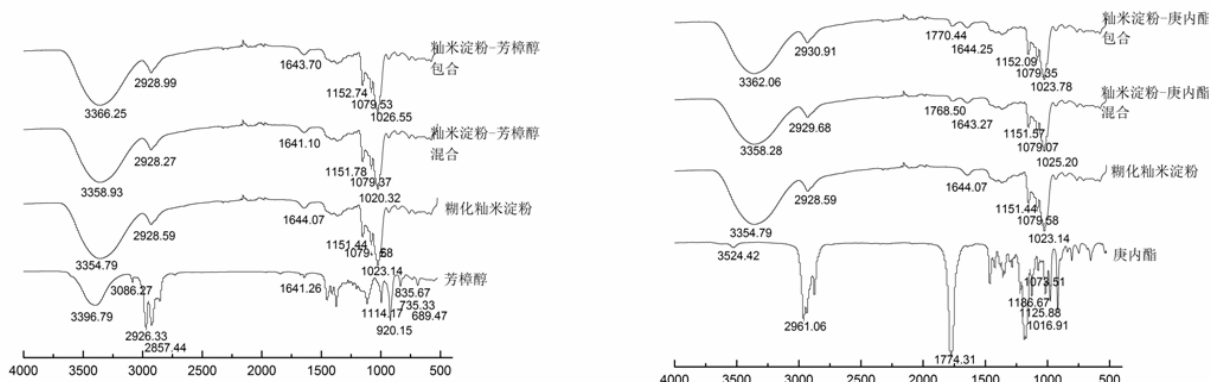


图3 糊化淀粉及包合物、混合物的红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of the ingredients, mixtures and inclusion complexes, linalool, 4-heptanolide

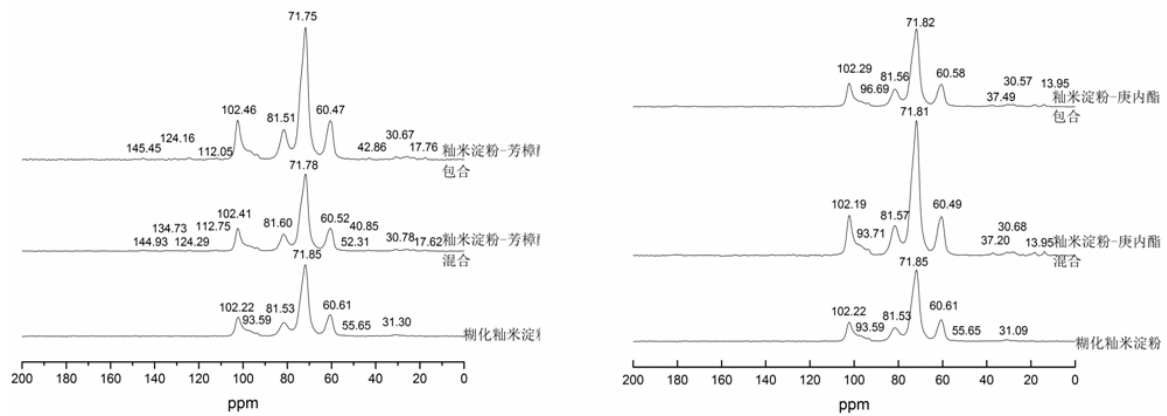


图 4 糊化淀粉及包合物、混合物的核磁共振图谱

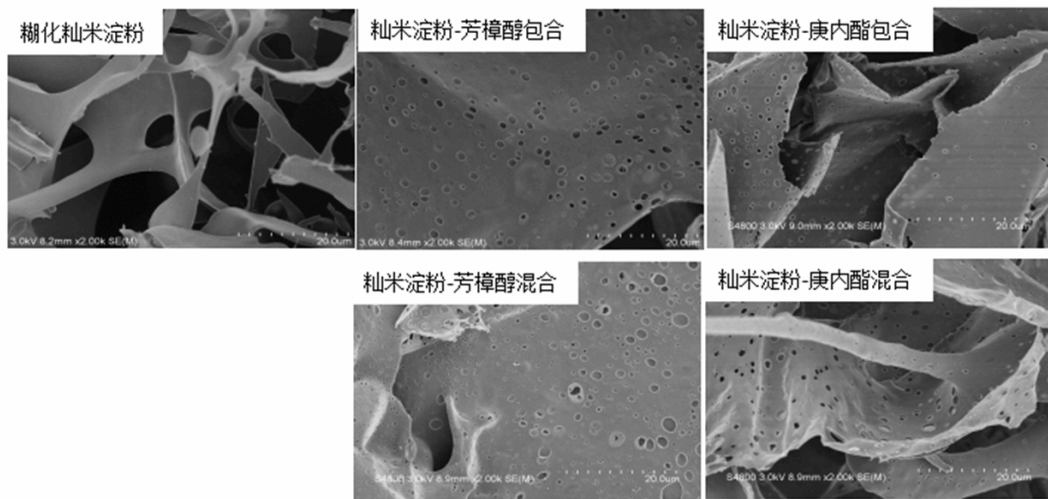
Figure 4  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the ingredients mixtures and inclusion complexes

图 5 糊化淀粉及包合物、混合物的扫描电镜图谱

Figure 5 SEM graphs of the ingredients mixtures and inclusion complexes

芳樟醇与庚内酯都能与籼米淀粉形成包合物。正交实验结果表明,两种包合物的最大包合率分别在 59.91%和 50.15%,籼米淀粉-芳樟醇的包合率高于籼米淀粉-庚内酯的包合率。影响包合效果的主要因素有芯材分子极性、芯材壁材尺寸匹配性等。芳樟醇本身为极性小分子,其羟基能与籼米淀粉中的羟基形成氢键,使得其包合物更加紧密,包合可能也极大提高<sup>[8]</sup>。虽然非极性小分子庚内酯包合率比芳樟醇较低,但其 50.51%的包合率也为它在食品中的应用提供了重要的依据。

### 2.3 红外光谱分析

从糊化籼米淀粉的红外光谱图(图 3)中可以看出糊化籼米淀粉主要在 3354  $\text{cm}^{-1}$  处有强烈的 O-H 的伸缩振动吸收峰,在 2928  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-H 伸缩振动吸收峰,1644  $\text{cm}^{-1}$  处为 H-O-H 的吸收峰,在 1151  $\text{cm}^{-1}$ 、1079  $\text{cm}^{-1}$  处是 C-O 伸缩振动吸收峰,

1023  $\text{cm}^{-1}$  处为 C-C 伸缩振动吸收峰。芳樟醇则在 3396  $\text{cm}^{-1}$  处有 O-H 伸缩振动吸收峰,在 2926  $\text{cm}^{-1}$ 、2975  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-H 吸收峰,在 1641  $\text{cm}^{-1}$  处为 H-O-H 的伸缩振动吸收峰,在 1114  $\text{cm}^{-1}$  处是 C-C 的伸缩振动峰。庚内酯在 1174  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的 C=O 伸缩振动特征峰。两种包合物的红外光谱与糊化籼米淀粉相似,值得一提的是,在籼米淀粉-庚内酯包合物的红外光谱中,在 1170  $\text{cm}^{-1}$  处有庚内酯的 C=O 特征峰,而强度明显减弱,这说明在包合庚内酯的过程中形成了新的物相,也进一步证明了包合物的形成。而在籼米淀粉-芳樟醇包合物的红外光谱中没有芳樟醇的特征峰,是因为本身芳樟醇的其余特征峰较弱,而其较强的特征峰与糊化籼米淀粉相似,所以被糊化籼米淀粉的特征峰掩盖了。而在两种包合物中,O-H 的振动峰较糊化籼米淀粉明显减弱,说明在包合物形成过程中 O-H 数量减少,形成了更加

稳定的 H-O-H 的化学键,表明了包合过程中形成了新的物相,从而也证明了包合物的形成<sup>[9]</sup>。两种包合物的红外光谱中没有新的吸收峰形成,这说明在包合过程中虽然形成了新的物相,但没有形成新的化学键<sup>[10-11]</sup>。两种风味物质与淀粉的物理混合样的红外光谱中 O-H 的吸收峰比包合物在此处的吸收峰强烈,这说明包合过程中 O-H 减少,形成了更加紧密的结构,也进一步证明了包合物的形成而不是简单的物理混合。

#### 2.4 固体核磁共振 (<sup>13</sup>C-NMR)

从图 4 中可以看出,糊化糯米淀粉的 C1-C6 峰分别在 102.22、93.59、81.53、71.85、60.61 和 31.09 ppm 处。两种包合物较糊化糯米淀粉相比,糊化糯米淀粉的 C1-C6 有部分化学位移,对于糯米淀粉-

芳樟醇包合物, C1-C6 迁移至 102.46、93.67、81.51、71.75、60.47 和 30.67 ppm, 糯米淀粉-庚内酯包合物的 C1-C6 迁移至 102.29、96.69、81.56、71.82、60.58、30.57 ppm, 在两种包合物中都有 0~50 ppm 的甲基、亚甲基及次亚甲基峰<sup>[12]</sup>, 此处为芳樟醇及庚内酯的 C 化学位移, 这证明了糯米淀粉与芳樟醇及庚内酯发生了反应, 生成了新的包合物。对于糯米淀粉-芳樟醇包合物来说, 在 145.45、124.16 和 112.05 ppm 处产生了化学位移, 这是芳樟醇的 C1、C2、C3 和 C4 的特征化学位移, 从而说明了在包合物中芳樟醇的存在, 也进一步证明了包合物的形成。与包合物相比, 物理混合样的化学位移有明显不同, 这说明包合物的形成不是简单地物理混合。

表 6 两种包合物的释放相关常数

Table 6 Release parameters  $n$ ,  $k$  and regression equation coefficient  $R^2$  for two inclusion complexes

温度/℃ Temperature	包合物类型 Inclusion type	33%			93%		
		$n$	$k$ (1/d)	$R^2$	$n$	$k$ (1/d)	$R^2$
4	糯米-芳樟醇	0.72	0.0816	0.9597	0.55	0.1313	0.9677
	糯米-庚内酯	0.32	0.0489	0.9754	0.44	0.0541	0.9644
25	糯米-芳樟醇	0.68	0.0888	0.9762	0.69	0.1418	0.9940
	糯米-庚内酯	0.57	0.0501	0.9812	0.45	0.0663	0.9764

#### 2.5 扫描电镜 (SEM)

通过扫描电镜观察包合物表面形态与糊化糯米淀粉的差异,从而判断包合物是否形成。从图 5 中可以看出糊化糯米淀粉表面光滑平整,呈现片状网状结构,形成致密的网络结构。而两种包合物都呈现出片块状并且表面有许多小孔,这是由于小分子风味物质进入淀粉空腔时,产生了许多小孔,较糊化糯米淀粉而言,包合物的空间层次减弱,表面形态发生了明显变化,这说明了在包合过程中,糯米淀粉与风味物质之间产生了一定的相互作用,证明了包合物形成。两种风味物质的物理混合样与包合物相比,其表面平整度降低,空间层次多,这也进一步说明了包合物不仅仅是简单的物理混合。

#### 2.6 释放实验结果

从表 6 中可以看出,通过 Avrami 方程拟合, $R^2$  都在 0.9000 以上,说明曲线拟合度较好。对于糯米淀粉-芳樟醇包合物来说,其释放机制常数  $n$  在 0.55~0.72 之间,糯米淀粉-庚内酯的释放机制常数  $n$  在 0.32~0.57,说明在 4℃ 以及 25℃,相对湿度在 33% 和 93% 条件下贮存,两种包合物释放都介于扩散以及释放之间。在 4℃ 时,在相对湿度 33% 和 93% 的条件下,糯米淀粉-芳樟醇包合物的释放常数  $k$  分

别为 0.0816 d<sup>-1</sup> 和 0.1313 d<sup>-1</sup>, 在 25℃ 时,其释放常数分别是 0.0888 d<sup>-1</sup> 和 0.1418 d<sup>-1</sup>, 这说明在温度相同时,释放速率随相对湿度的增加而增加。而在相对湿度一定时,释放速率又随温度的增加而增加。糯米淀粉-庚内酯包合物也呈现同样的趋势。同时,糯米淀粉-庚内酯包合物的释放常数在 0.0489~0.0663 d<sup>-1</sup> 之间,而糯米淀粉-芳樟醇包合物在 0.0816~0.1418 d<sup>-1</sup> 之间,这说明贮藏稳定性上芳樟醇包合物小于庚内酯包合物。这主要因为芳樟醇包合物吸收空气中的水分,使得部分芳樟醇中的羟基易与空气中的水分形成氢键,从而使芳樟醇更易释放<sup>[13]</sup>。

### 3 结论

根据正交实验结果显示,制备糯米淀粉-芳樟醇包合物的最佳条件为:制备糯米淀粉-芳樟醇包合物的最佳条件为主客比为 10:0.2 g·μL<sup>-1</sup>,包合温度为 40℃,包合时间为 50 min,最大包合率为 59.91%;糯米淀粉-庚内酯的最佳条件为主客比为 10:0.5 g·μL<sup>-1</sup>,包合温度为 50℃,包合时间为 70 min,最大包合率为 50.15%。说明在被包合能力上,庚内酯略低于芳樟醇。

对所制备的包合物进行了红外光谱、固体核磁及扫描电镜分析结果表明包合物的形成, 形成过程中没有产生新的化学键, 主客体之间主要通过氢键、疏水作用及范德华力结合。

在贮藏稳定性研究中, 表明在温度相同时, 稳定性随湿度的增加而降低, 在湿度相同时, 稳定性随温度的增加而降低。在相同的条件下, 庚内酯与籼米淀粉形成的包合物更加稳定。综合来看, 虽然庚内酯的包合能力略低于芳樟醇, 但其形成的包合物的稳定性远远大于芳樟醇包合物。所以, 庚内酯更加适合被包合。

### 参考文献:

- [1] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] HIZUKURI S. Starch: Analytical aspects[M]/ELIASSON A C. Carbohydrates in food. New York: Marcel Dekker, 1996: 347-429.
- [3] 陈尚研, 赵玲华, 徐小军. 天然芳樟醇资源及其开发利用[J]. 林业科技开发, 2013(2): 13-17.
- [4] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 2 版. 北京: 工业化学出版社, 2004: 372-391.
- [5] 洪雁, 顾正彪, 刘晓欣. 直链淀粉和支链淀粉纯品的提取及其鉴定[J]. 食品工业科技, 2004(8): 81-88.
- [6] DOS SANTOS C, BUERA M P, MAZZOBRE M F. Influence of ligand structure and water interactions on the physical properties of  $\beta$ -cyclodextrins complexes[J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 2030-36.
- [7] SUN W D, DAVIDSON P. Protein inactivation in amorphous sucrose and trehalose matrices: effect of phase separation and crystallization[J]. Biochemical et Biophysical Acta, 1998, 1425: 235-244.
- [8] SANTOS C.D, BUERA M P, MZAAOBRE M F. Phase solubility studies and stability of cholesterol/ $\beta$ - cyclodextrin inclusion complexes[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(14): 2551-2557.
- [9] NUCHUCHUA O, SAESOO S, SRAMALA I, et al. Physicochemical investigation and molecular modeling of cyclodextrin complexation mechanism with eugenol[J]. Food Research International, 2009, 42(8): 1178-85.
- [10] 张扬, 周裔彬, 曹胜男, 等.  $\beta$ -和 $\gamma$ -环糊精与丁酸乙酯包合物的制备及结构表征[J]. 食品与发酵工业, 2014(9): 34-38.
- [11] GE X, HE J, QI F, et al. Inclusion complexation of chlorophyllin with  $\beta$ -cyclodextrins: Preparation, characterization and molecular modeling[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 81(1): 397-403.
- [12] 乔梁, 涂光忠. NMR 核磁共振[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [13] PONCE CEVALLOS P.A., BUERA M.P, ELIZALDE B.E. Encapsulation of cinnamon and thyme essential oils components (cinnamaldehyde and thymol) in  $\beta$ - cyclodextrin: effect of interactions with water on complex stability[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(1): 70-75.
- [14] 丁立忠, 杨剑, 黄文. 食用香精微胶囊化研究进展[J]. 中国调味品, 2009, 34(2): 90-95.
- [15] 金征宇, 徐学明, 陈寒青, 等. 环糊精化学-制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 3-8.